

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-166379

(43)Date of publication of application : 29.08.1985

(51)Int.Cl.

C09K 11/61
G21K 4/00

(21)Application number : 59-022169

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 09.02.1984

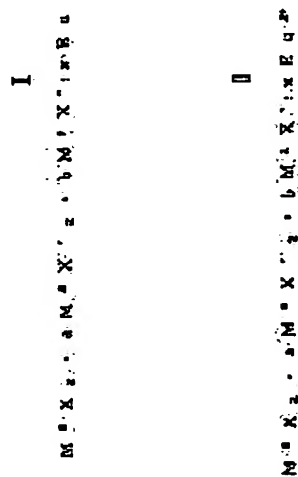
(72)Inventor : NAKAMURA TAKASHI
TAKAHASHI KENJI

(54) FLUORESCENT SUBSTANCE AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a complex halide fluorescent substance expressed by a specific composition formula, activated with Eu^{2+} , capable of exhibiting stimulation emission within near infrared W blue region on excitation by electromagnetic waves after irradiation, and switable for radiation image transformation panels, by firing a raw material mixture for the fluorescent substance in a weakly reducing atmosphere.

CONSTITUTION: A fluorescent substance, obtained by preparing a raw material mixture therefore to give a relative ratio corresponding to formula I (MII is Ba, Sr or Ca; MI is Rb or Cs; X and X' are Cl, Br or I and are not the same; X'' is F, Cl, Br or I; $0.1 \leq a \leq 10.0$; $0 \leq b \leq 10.0$; $0 < x \leq 0.2$), and firing the resultant mixture in a weakly reducing atmosphere, e.g. an N_2 gas atmosphere containing a very small volume of H_2 gas, at $500\text{W}1,300^\circ \text{C}$, preferably $700\text{W}1,000^\circ \text{C}$, and having the composition formula expressed by formula II.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

Best Available Copy

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-166379

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)8月29日

C 09 K 11/61
G 21 K 4/00

7215-4H
6656-2G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全11頁)

⑮ 発明の名称 蛍光体およびその製造法

⑯ 特 願 昭59-22169

⑰ 出 願 昭59(1984)2月9日

⑱ 発 明 者 中 村 隆 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フィルム株式会社内

⑲ 発 明 者 高 橋 健 治 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フィルム株式会社内

⑳ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社 南足柄市中沼210番地

㉑ 代 理 人 弁理士 柳川 泰男

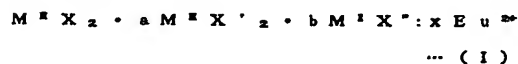
明 細 書

1. 発明の名称

蛍光体およびその製造法

2. 特許請求の範囲

1. 組成式(I):



(ただし、M^aはBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；M^bはRbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり；XおよびX'はいずれもCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつX≠X'であり；X''はF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そしてaは0.1≦a≦10.0の範囲の数値であり、bは0<b≦10.0の範囲の数値であり、xは0<x≦0.2の範囲の数値である)

で表わされる二価ユーロビウム賦活複合ハロゲ

ン化合物蛍光体。

2. 組成式(I)におけるaが、0.3≦a≦

3.3の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

3. 組成式(I)におけるaが、0.5≦a≦

2.0の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の蛍光体。

4. 組成式(I)におけるbが0<b≦2.0

の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

5. 組成式(I)におけるM^aがBaであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

6. 組成式(I)におけるXおよびX'が、それぞれClおよびBrのいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

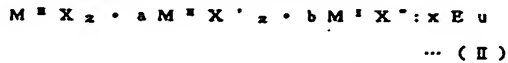
7. 組成式(I)におけるM^bがCsであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

8. 組成式(I)におけるX''がBrであるこ

とを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

9. 組成式(I)における x が、 $10^{-2} \leq x \leq 10^{-1}$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

10. 化学量論的に組成式(II)：



(ただし、 M^I はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； M^II はRbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり； X および X' はいずれもCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ $X \neq X'$ であり； X'' はF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そして a は $0.1 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、 b は $0 < b \leq 10.0$ の範囲の数値であり、 x は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

ことを特徴とする特許請求の範囲第10項記載の蛍光体の製造法。

15. 組成式(II)における X および X' が、それぞれClおよびBrのいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第10項記載の蛍光体の製造法。

16. 組成式(II)における M^II がCsであることを特徴とする特許請求の範囲第10項記載の蛍光体の製造法。

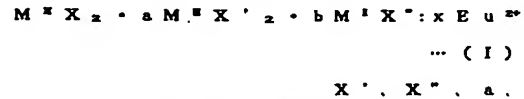
17. 組成式(II)における X'' がBrであることを特徴とする特許請求の範囲第10項記載の蛍光体の製造法。

18. 組成式(II)における x が、 $10^{-2} \leq x \leq 10^{-1}$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第10項記載の蛍光体の製造法。

19. 蛍光体原料混合物の焼成を 700 乃至 1000°C の範囲の温度で行なうことを特徴とする特許請求の範囲第10項記載の蛍光体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

に対応する相対比となるように蛍光体原料混合物を調製したのち、この混合物を真真空雰囲気中で 500 乃至 1300°C の範囲の温度で焼成することを特徴とする組成式(I)：



で表わされる二価ユーロビウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体の製造法。

11. 組成式(II)における a が、 $0.3 \leq a \leq 3.3$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第10項記載の蛍光体の製造法。

12. 組成式(II)における a が、 $0.5 \leq a \leq 2.0$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第11項記載の蛍光体の製造法。

13. 組成式(II)における b が、 $0 < b \leq 2.0$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第10項記載の蛍光体の製造法。

14. 組成式(II)における M^I がBaである

本発明は、蛍光体およびその製造法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、二価のユーロビウムにより賦活されている複合ハロゲン化合物蛍光体およびその製造法に関するものである。

二価のユーロビウムで賦活したアルカリ土類金属ハロゲン化合物系蛍光体の一種として、従来より二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化合物蛍光体($M^I F X : Eu^{2+}$ 、ただし M^I はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり、 X は弗素以外のハロゲンである)がよく知られている。この蛍光体は、X線などの放射線で励起すると近紫外発光(瞬時発光)を示し、また、X線などの放射線を照射したのち可視乃至赤外線領域の電磁波で励起すると近紫外発光(遅延発光)を示すものである。

また、上記の二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化合物蛍光体とは別の蛍光体として、本出願人は、新たに下記組成式で表わされる二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲ

ン化合物蛍光体を見出し、既に出願している（特開昭58-193161号明細書）。

組成式： $M^I X_2 \cdot a M^II X'_2 : x Eu^{III}$

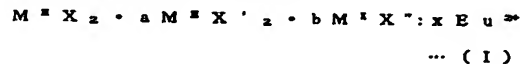
（ただし、 M^I はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； X および X' はCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ $X \neq X'$ であり；そして a は $0.1 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、 x は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である）

この二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化合物蛍光体は、上記明細書に記載されているようにそのX線回折パターンから、前記 $M^I F X : Eu^{III}$ 蛍光体とは結晶構造を異にする別種の蛍光体であることが判明しており、X線、紫外線、電子線などの放射線を照射すると405nm付近に発光極大を有する近紫外乃至青色発光（瞬時発光）を示すものである。また、この蛍光体にX線、紫外線、電子線などの放射線を照射したのち450～1000nmの波長領域の電磁波で励起

すると、近紫外乃至青色領域に発光（遅延発光）を示す。従って、X線撮影などに用いられる放射線増感スクリーン、および蛍光体の輝度性を利用する放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネル用の蛍光体として有用なものである。

本発明の蛍光体は、上記の新規な蛍光体にさらに特定のアルカリ金属ハロゲン化合物を添加したものである。

すなわち本発明は、組成式（I）：

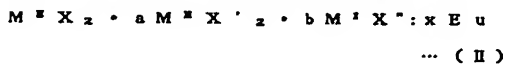


（ただし、 M^I はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； M^II はRbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり； X および X' はいずれもCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ $X \neq X'$ であり； X'' はF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そして a は0.1

$\leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、 b は $0 < b \leq 10.0$ の範囲の数値であり、 x は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である）

で表わされる二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体を提供するものである。

また、本発明は、化学量論的に組成式（II）：



（ただし、 M^I 、 M^II 、 X 、 X' 、 X'' 、 a 、 b および x の定義は前述と同じである）

に対応する相対比となるように蛍光体原料混合物を調製したのち、この混合物を還元性雰囲気中で500乃至1300℃の範囲の温度で焼成することを特徴とする二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体の製造法をも提供するものである。

次に、本発明を詳しく説明する。

本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体は、たとえば、次に記載するような製造法により製造することができる。

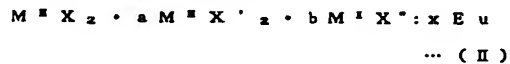
まず、蛍光体原料として、

- 1) $BaCl_2$ 、 $SrCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、 $BaBr_2$ 、 $SrBr_2$ 、 $CaBr_2$ 、 BaI_2 、 SrI_2 および CaI_2 からなる群より選ばれる少なくとも二種のアルカリ土類金属ハロゲン化合物、
 - 2) RbF 、 CsF 、 $RbCl$ 、 $CsBr$ 、 $RbBr$ 、 $CsBr$ 、 RbI および CsI からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属ハロゲン化合物、
 - 3) ハロゲン化合物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩などのユーロピウムの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種のユーロピウム化合物、
- を用意する。

ここで、上記1)の蛍光体原料としては、少なくともハロゲンが異なる二種もしくはそれ以上のアルカリ土類金属ハロゲン化合物が用いられる。場合によっては、さらにハロゲン化アンモニウム（ $NH_4 X''$ ；ただし、 X'' はCl、BrまたはIである）などをフラックスとして使用してもよ

い。

蛍光体の製造に際しては、上記1)のアルカリ土類金属ハロゲン化物、2)のアルカリ金属ハロゲン化物および3)のユーロビウム化合物を用いて、化学量論的に、組成式(II)：



(ただし、 M^a はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； M^b はRbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり； X および X' はいずれもCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ $X \neq X'$ であり； X'' はF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そして a は $0.1 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、 b は $0 < b \leq 10.0$ の範囲の数値であり、 x は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

に対応する相対比となるように秤量混合して、

蛍光体原料の混合物を調製する。

本発明の蛍光体の製造法において、輝度発光輝度並びに瞬時発光輝度の点から、組成式(II)において添加成分のアルカリ金属を表わす M^b はCsであるのが好ましく、この場合にその量を表わす b 値は $0 < b \leq 2.0$ の範囲にあるのが好ましい。また、同じく輝度発光輝度並びに瞬時発光輝度の点から、組成式(II)における $M^a X_z$ と $M^b X'_z$ との割合を表わす a 値は $0.3 \leq a \leq 3.3$ の範囲にあるのが好ましく、さらに好ましくは $0.5 \leq a \leq 2.0$ の範囲であり、ユーロビウムの賦活量を表わす x 値は $10^{-4} \leq x \leq 10^{-2}$ の範囲にあるのが好ましい。

蛍光体原料混合物の調製は、

i) 上記1)、2)および3)の蛍光体原料を単に混合することによって行なってもよく、あるいは、

ii) まず、上記1)および2)の蛍光体原料を混合し、この混合物を 1000°C 以上の温度で数時間加熱したのち、得られた熱処理物に上記3)の

蛍光体原料を混合することによって行なってもよいし、あるいは、

iii) まず、上記1)および2)の蛍光体原料を溶液の状態で混合し、この溶液を加熱下好ましくは $50 \sim 200^\circ\text{C}$ で、減圧乾燥、真空乾燥、噴霧乾燥などにより乾燥し、しかるのち得られた乾燥物に上記3)の蛍光体原料を混合することによって行なってもよい。

なお、上記ii)の方法の変法として、上記1)、2)および3)の蛍光体原料を混合し、得られた混合物に上記熱処理を施す方法、あるいは上記1)および3)の蛍光体原料を混合し、この混合物に上記熱処理を施し、得られた熱処理物に上記2)の蛍光体原料を混合する方法を利用してよい。また、上記iii)の方法の変法として、上記1)、2)および3)の蛍光体原料を溶液の状態で混合し、この溶液を乾燥する方法、あるいは上記1)および3)の蛍光体原料を溶液の状態で混合し、この溶液を乾燥したのち得られた乾燥物に上記2)の蛍光体原料を混合する方法を利用して

もよい。

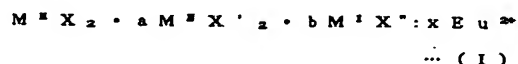
上記i)、ii)、およびiii)のいずれの方法においても、混合には、各種ミキサー、V型ブレンダー、ボールミル、ロッドミルなどの通常の混合機が用いられる。

次に、上記のようにして得られた蛍光体原料混合物を石英ボート、アルミナルツボ、石英ルツボなどの耐熱性容器に充填し、電気炉中で焼成を行なう。焼成温度は $500 \sim 1300^\circ\text{C}$ の範囲が適当であり、好ましくは $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲である。焼成時間は蛍光体原料混合物の充填量および焼成温度などによっても異なるが、一般には $0.5 \sim 6$ 時間が適当である。焼成雰囲気としては、少量の水素ガスを含有する窒素ガス雰囲気、あるいは、一酸化炭素を含有する二酸化炭素雰囲気などの弱還元性の雰囲気を利用する。一般に上記3)の蛍光体原料として、ユーロビウムの価数が三価のユーロビウム化合物が用いられるが、その場合に焼成過程において、上記弱還元性の雰囲気によって三価のユーロビウムは二価のユーロビ

ウムに還元される。

上記焼成によって粉末状の本発明の蛍光体を得られる。なお、得られた粉末状の蛍光体については、必要に応じて、さらに、洗浄、乾燥、ふるい分けなどの蛍光体の製造における各種の一般的な操作を行なってもよい。

以上に説明した製造法によって製造される二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体は、組成式(I)：



(ただし、 M^{II} はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； M^{I} はRbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり；XおよびX'はいずれもCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつX≠X'であり；X''はF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そしてaは0.1

$\leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、bは $0 < b \leq 10.0$ の範囲の数値であり、xは $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

で表わされるものである。

なお、上述の製造法に従って製造される本発明の蛍光体の結晶構造はそのX線回折パターンから、基本的には前述の $M^{\text{II}}X_2 \cdot aM^{\text{II}}X'_2 : xEu^{2+}$ 蛍光体と同一の結晶構造(PbCl₂型構造)を有することが判明している。また、以下に説明するように本発明の蛍光体は、瞬時発光並びに輝尽発光の発光スペクトル、励起スペクトルとも前記 $M^{\text{II}}X_2 \cdot aM^{\text{II}}X'_2 : xEu^{2+}$ 蛍光体と似かよったスペクトルを示すものである。

本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体は、X線、紫外線、電子線などの放射線で励起すると近紫外乃至青色領域(発光のピーク波長：405nm付近)に輝尽発光を示す。

第1図は、本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体の瞬時発光スペクトルおよびその励起スペクトルを例示するものである。第

1図において、曲線1、2、3、4、5および6はそれぞれ、

1 : BaCl₂ · BaBr₂ · CsCl : 0.001
Eu²⁺蛍光体の発光スペクトル、

2 : BaCl₂ · BaBr₂ · CsBr : 0.001
Eu²⁺蛍光体の発光スペクトル、

3 : BaCl₂ · BaBr₂ · CsI : 0.001
Eu²⁺蛍光体の発光スペクトル、

4 : BaCl₂ · BaBr₂ · CsCl : 0.001
Eu²⁺蛍光体の励起スペクトル、

5 : BaCl₂ · BaBr₂ · CsBr : 0.001
Eu²⁺蛍光体の励起スペクトル、

6 : BaCl₂ · BaBr₂ · CsI : 0.001
Eu²⁺蛍光体の励起スペクトル、

である。

第1図から明らかなように、本発明の蛍光体は紫外線励起下において近紫外乃至青色領域に瞬時発光を示す。また、その発光スペクトルの最大ピークの位置は、蛍光体を構成するCsX''のX''がそれぞれCl(曲線1)、Br(曲線2)およ

びI(曲線3)である順に、後者のものほど長波長側にあることがわかる。

以上、三種類の蛍光体の場合を例にとりて、本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体の紫外線励起の場合の瞬時発光スペクトルおよびその励起スペクトルを説明したが、本発明のその他の蛍光体についてもその発光スペクトルおよび励起スペクトルは、上記三種類の蛍光体の発光スペクトルおよび励起スペクトルとほぼ同様であることが確認されている。また、本発明の蛍光体のX線および電子線励起の場合の瞬時発光スペクトルは、第1図に示される紫外線励起の場合の瞬時発光スペクトルとほぼ同様であることも確認されている。

本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体はまた、X線、紫外線、電子線などの放射線を照射したのち450～1000nmの可視乃至赤外領域の電磁波で励起すると、近紫外乃至青色領域に輝尽発光を示す。

第2図は、本発明の二価ユーロピウム賦活複合

ハロゲン化物蛍光体の輝発動起スペクトルを例示するものであり、第2図-(1)、(2)および(3)はそれぞれ、 $BaCl_2 \cdot BaBr_2 \cdot CsCl:0.001Eu^{2+}$ 蛍光体、 $BaCl_2 \cdot BaBr_2 \cdot CsBr:0.001Eu^{2+}$ 蛍光体および $BaCl_2 \cdot BaBr_2 \cdot CsI:0.001Eu^{2+}$ 蛍光体の輝発動起スペクトルである。

第2図から、本発明の蛍光体は、放射線照射後 $450 \sim 1000 \text{ nm}$ の波長領域の電磁波で励起すると輝発光を示すことが明らかである；また本発明の蛍光体の輝発動起スペクトルにおいては、その最大ピークが蛍光体を構成する CsX の X がそれぞれ Cl (1)、 Br (2) および I (3) である順に、後者のもののほど長波長側にシフトすることがわかる。

また、上記本発明の蛍光体の輝発光スペクトルは、瞬時発光スペクトル(第1図の曲線1、2および3)に一致する。

以上、三種の蛍光体の場合を例にとり、本発明の二価ユーロビウム賦活複合ハロゲン化物

蛍光体の輝発動起スペクトルおよびその輝発光スペクトルを説明したが、本発明のその他の蛍光体についてもその輝発動起スペクトルおよびその輝発光スペクトルは上述とほぼ同様であることが確認されている。

第3図は、本発明の蛍光体の一例である $BaCl_2 \cdot BaBr_2 \cdot bCsBr:0.001Eu^{2+}$ 蛍光体における b 値と輝発光強度[80kVpのX線を照射した後、発光ダイオード(780nm)で励起した時の輝発光強度]との関係を示すグラフである。第3図から明らかなように、 b 値が $0 < b \leq 10.0$ の範囲にある本発明の $BaCl_2 \cdot BaBr_2 \cdot bCsBr:0.001Eu^{2+}$ 蛍光体のうちでも、 b 値が $0 < b \leq 2.0$ の範囲にある蛍光体は高輝度の輝発光を示す。

なお、第3図においては、 $BaCl_2$ と $BaBr_2$ との割合が $1:1$ ($a=1$) の場合が示されているが、 a 値を $0.1 \leq a \leq 10.0$ の範囲で変化させても同様の関係が得られる。また、上記蛍光体についての b 値と瞬時発光強度との関係

も第3図と同じような傾向にある。さらに M^{2+} 、 M^{3+} 、 X 、 X' および X'' が上記以外の本発明の蛍光体についても、 b 値と輝発光強度および瞬時発光強度それぞれとの関係は第3図と同じような傾向にあることが確認されている。

以上に説明した発光特性から、本発明の蛍光体は、特に医療診断を目的とするX線撮影等の医療用放射線撮影および物質の非破壊検査を目的とする工業用放射線撮影などにおいて用いられる放射線像変換パネル用の蛍光体として、あるいは放射線増感スクリーン用の蛍光体としても非常に有用である。

次に本発明の実施例を記載する。ただし、これらの各実施例は本発明を限定するものではない。
[実施例1]

臭化バリウム ($BaBr_2 \cdot 2H_2O$) 333.2g、塩化バリウム ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) 244.3g、臭化セシウム ($CsBr$) 212.8g および臭化ユーロビウム ($EuBr_3$) 0.783g を蒸留水 (H_2O) 800ml に添加

し、混合して水溶液とした。この水溶液を60℃で3時間減圧乾燥した後、さらに150℃で3時間の真空乾燥を行なった。

次に、得られた蛍光体原料混合物をアルミナルツボに充填し、これを高圧電気炉に入れて焼成を行なった。焼成は、一酸化炭素を含む二酸化炭素雰囲気中にて900℃の温度で1.5時間かけて行なった。焼成が完了したのち、焼成物を炉外に取り出して冷却した。このようにして、粉末状の二価ユーロビウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体 ($BaCl_2 \cdot BaBr_2 \cdot CsBr:0.001Eu^{2+}$) を得た。

[実施例2]

実施例1において、臭化セシウムの代りに塩化セシウム ($CsCl$) 168.4g を用いること以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価ユーロビウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体 ($BaCl_2 \cdot BaBr_2 \cdot CsCl:0.001Eu^{2+}$) を得た。

〔実施例3〕

実施例1において、臭化セシウムに代りて活性化セシウム(CsI) 259.8gを用いること以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体($\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot \text{CsI} : 0.001\text{Eu}^{2+}$)を得た。

次に、実施例1～3で得られた各々の蛍光体に紫外線で励起した時の発光スペクトルおよびその励起スペクトルを測定した。その結果を第1図に示す。

上述のように第1図において曲線1～6はそれぞれ、

1: $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot \text{CsCl} : 0.001$

Eu^{2+} 蛍光体 (実施例2) の発光スペクトル

2: $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot \text{CsBr} : 0.001$

Eu^{2+} 蛍光体 (実施例1) の発光スペクトル

3: $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot \text{CsI} : 0.001$

Eu^{2+} 蛍光体 (実施例3) の発光スペクトル

KVpのX線を照射した後、780nmの光で励起した時の輝度発光の輝度を測定した。その結果を第1表に示す。なお、第1表において、輝度発光輝度は上記特願昭58-193161号明細書に記載されている $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.001\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の同一条件下において測定した輝度発光輝度を100とする相対値で示してある。

第1表

相対輝度発光輝度	
実施例1	140
実施例2	105
実施例3	120

〔実施例4〕

実施例1において、臭化セシウムの代りに臭化ルビジウム(RbBr) 165.4gを用いること以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価ユーロピウム賦活複合

4: $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot \text{CsCl} : 0.001$

Eu^{2+} 蛍光体 (実施例2) の励起スペクトル

5: $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot \text{CsBr} : 0.001$

Eu^{2+} 蛍光体 (実施例1) の励起スペクトル

6: $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot \text{CsI} : 0.001$

Eu^{2+} 蛍光体 (実施例3) の励起スペクトル

を示す。

また、得られた各々の蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射した後450～1000nmの波長領域の光で励起した時の、輝度発光のピーク波長(約405nm)における輝度励起スペクトルを測定した。その結果を第2図-(1)～(3)に示す。

(1): $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot \text{CsCl} :$

0.001 Eu^{2+} 蛍光体 (実施例2)

(2): $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot \text{CsBr} :$

0.001 Eu^{2+} 蛍光体 (実施例1)

(3): $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot \text{CsI} :$

0.001 Eu^{2+} 蛍光体 (実施例3)

さらに、得られた各々の蛍光体に管電圧80

ハロゲン化物蛍光体($\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot \text{RbBr} : 0.001\text{Eu}^{2+}$)を得た。

さらに、臭化ルビジウムの量を $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2$ 1モルに対して0～10.0モルの範囲で変化させることにより、臭化ルビジウムの含有量の異なる各種の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体($\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot \text{bRbBr} : 0.001\text{Eu}^{2+}$)を得た。

次に、実施例4で得られた各蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射した後、発光ダイオード(波長: 780nm)で励起した時の輝度発光強度を測定した。その結果を第4図に示す。

第4図は、 $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot \text{bRbBr} : 0.001\text{Eu}^{2+}$ における臭化ルビジウムの含有量(b値)と輝度発光強度との関係を示すグラフである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体の具体例である $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot \text{CsCl} : 0.001\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体、 Ba

$\text{Cl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot \text{CsBr} : 0.001\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体および $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot \text{CsI} : 0.001\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の瞬時発光スペクトル（それぞれ曲線 1、2、3）およびその励起スペクトル（それぞれ曲線 4、5、6）を示す図である

第2図 - (1) ~ (3) はそれぞれ、本発明の二価ユーロビウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体の具体例である $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot \text{CsCl} : 0.001\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体、 $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot \text{CsBr} : 0.001\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体、および $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot \text{CsI} : 0.001\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の輝度励起スペクトルを示す図である。

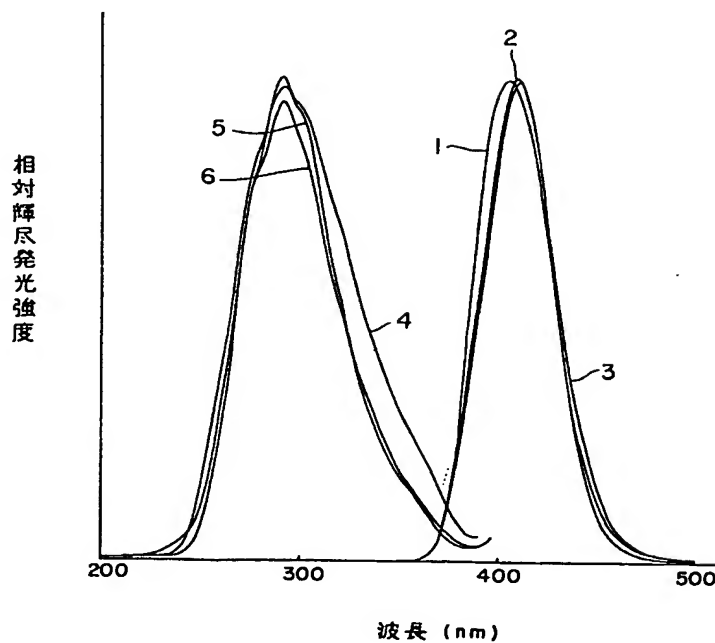
第3図は、本発明の二価ユーロビウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体の具体例である $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot \text{bCsBr} : 0.001\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体における b 値と輝度励起強度との関係を示すグラフである。

第4図は、本発明の二価ユーロビウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体の具体例である $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot \text{bRbBr} : 0.001\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体にお

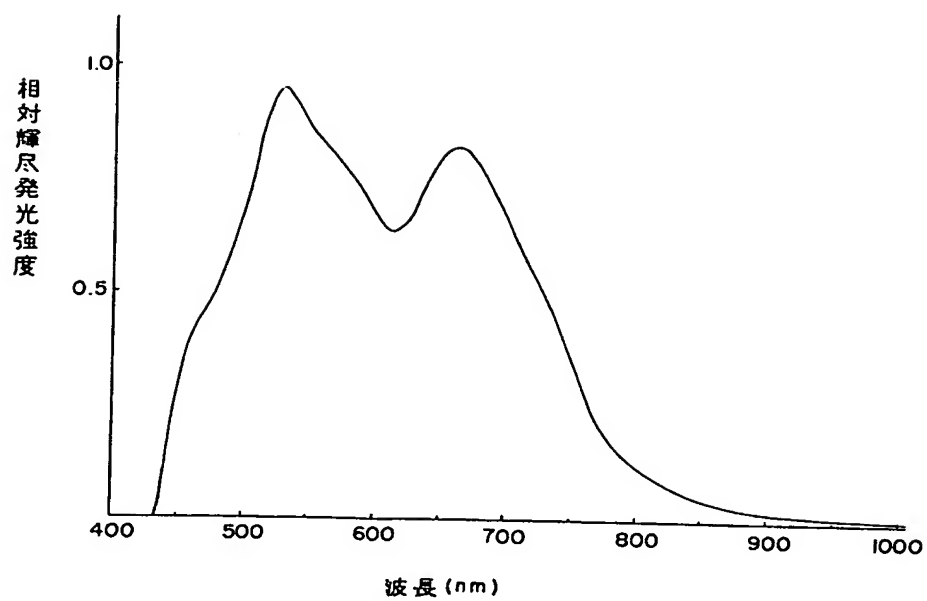
ける b 値と輝度励起強度との関係を示すグラフである。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社
代理人 弁理士 柳川泰男

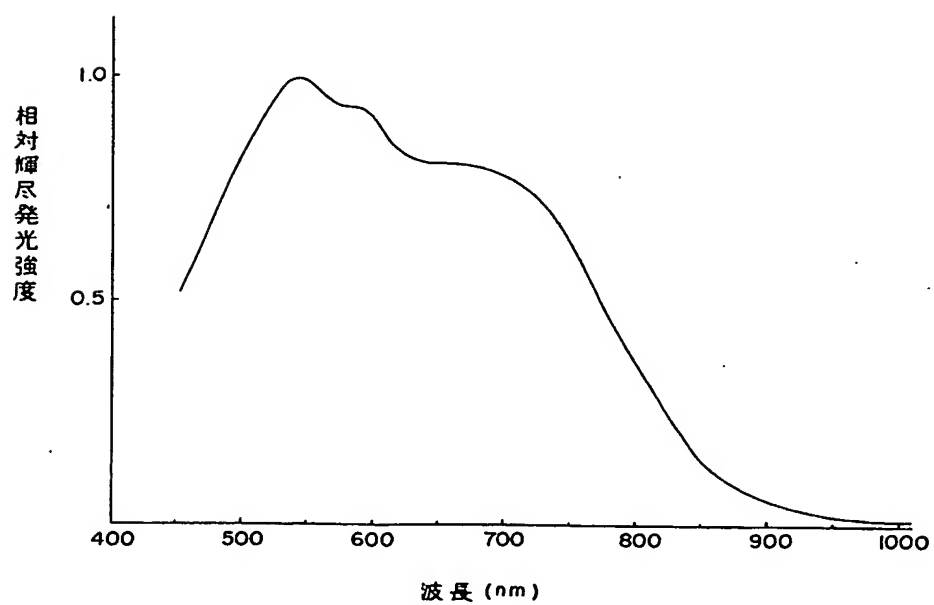
第 1 図



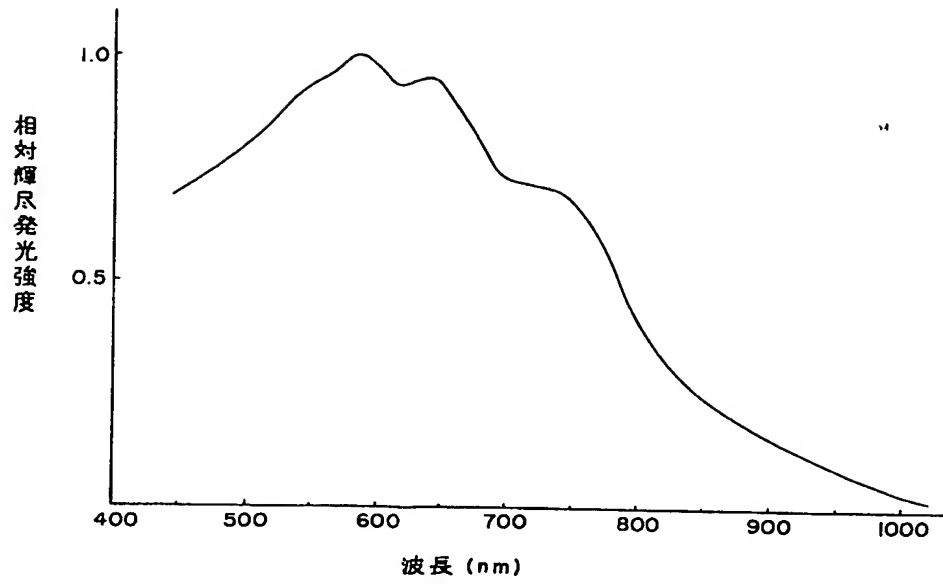
第 2 図 (1)



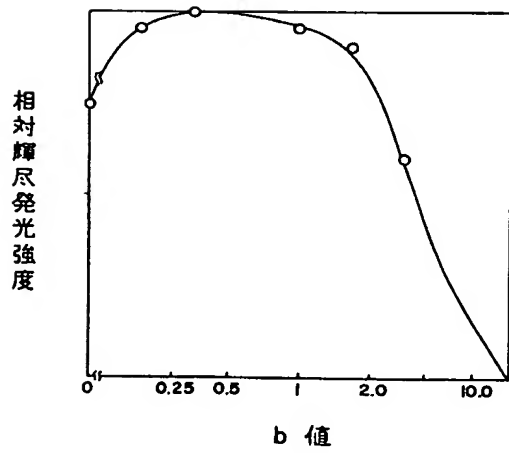
第 2 図 (2)



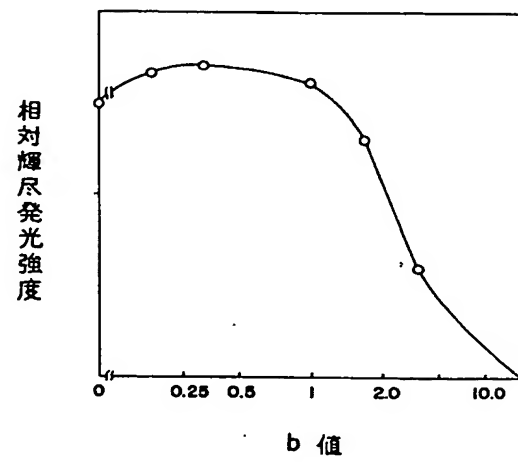
第 2 図(3)



第 3 図



第 4 図



特開昭60-166379 (11)

手続補正書

昭和59年 4月11日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示

昭和59年 特許願 第22169号

2. 発明の名称

蛍光体およびその製造法

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

名称

(520) 富士写真フイルム株式会社

4. 代理人

住 所 東京都新宿区四谷2-14 ミツヤ四谷ビル8階

☎ (358)1788/8

氏 名

(7467) 弁理士

柳 川 泰 男

5. 補正命令の日付

(自 発)

6. 補正により増加する発明の数

なし

7. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

図 面

8. 補正の内容

別紙の通り

1. 出願時提出の図面のうち第3図をここに添付した第3図に差し換える。

2. 明細書の「発明の詳細な説明」の欄を下記の如く補正する。

記

	補正前		補正後
(1) 10頁 7行目	C s B r	→	C s C l
(2) 13頁 4行目	加温下	→	加温下(
(3) 28頁 8行目	実施例4	→	実施例5

(4) 24頁20行目から25頁18行目までの記載を削除し、下記の記載を加えさせる。

〔実施例4〕

実施例1において、臭化セシウム(C s B r)の添加量を2.13gとすること以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体(B a C l₂・B a B r₂・0.01C s B r:0.001E u²⁺)を得た。

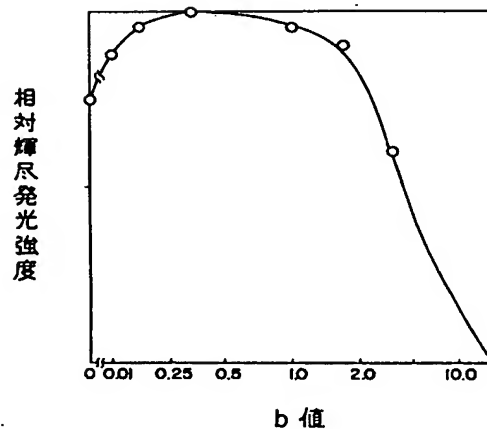
次に、実施例1〜4で得られた各々の蛍光体に管電圧80KV_pのX線を照射した後、780nmの光で励起した時の輝度発光の輝度を測定した。その結果を第1表に示す。なお、第1表において、輝度発光輝度は上記特開昭58-193161号明細書に記載されているB a C l₂・B a B r₂:0.001E u²⁺蛍光体の同一条件下において測定した輝度発光輝度を100とする相対値で示してある。

第1表

	相対輝度発光輝度
実施例1	140
実施例2	105
実施例3	120
実施例4	115

〔実施例5〕

第3図



以上

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.